

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

PCT/JP 03/08067

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 6 2 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 6 2 9 7]

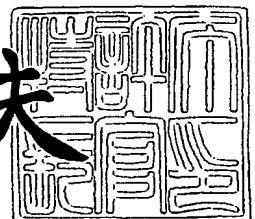
出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0863

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社
本社内

【氏名】 江口 弘則

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリベンザゾール繊維からなる織編物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 温度 8 0 ℃ 相対湿度 8 0 % 雰囲気下で 7 0 0 時間暴露した後の引張強度保持率が 7 0 % 以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする織編物。

【請求項 2】 ポリベンザゾール繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の織編物。

【請求項 3】 塩基性有機化合物が p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、あるいはその混合物であることを特徴とする請求項 2 記載の織編物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は高強度、高耐熱を必要とする消防服、耐熱服、作業服等に用いる防護材料、防護衣料、および高強度、高耐熱を必要とする搬送材、クッション材、被覆保護材等に用いる産業用資材を構成する繊維構造物に関するもので、更に詳しくは、高温高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有するポリベンザゾール繊維からなる織編物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。

また、ポリベンザゾール繊維を用いた織編物も公知である。

【0 0 0 3】

通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、水酸化ナトリウム等の無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに

残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維を含む織編物が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザゾール繊維からなる織編物を提供することであり、特に防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物に用いる織編物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、塩基性有機化合物、なかでも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物を、モノマーあるいはその縮合物の形で糸中に付与したポリベンザゾール繊維からなる織編物を用いると、高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さい防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物に用いる織編物が得られることを見だし、本発明に至った。

【0007】

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなる織編物。
2. ポリベンザゾール繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいる上記1記載の織編物。
3. 塩基性有機化合物がp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あ

るいはその混合物であることを特徴とする上記 2 記載の織編物。

以下、本発明を詳述する。

【0008】

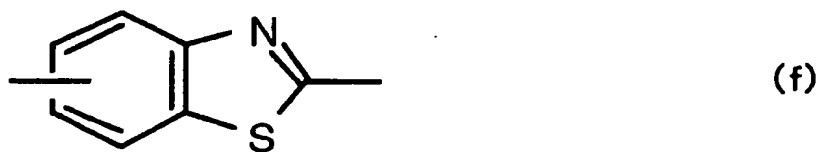
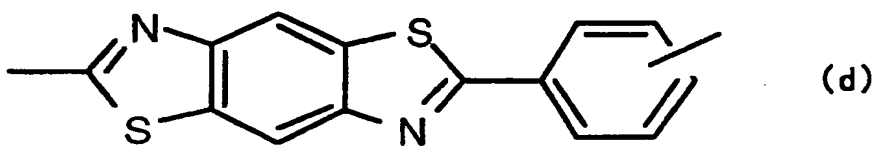
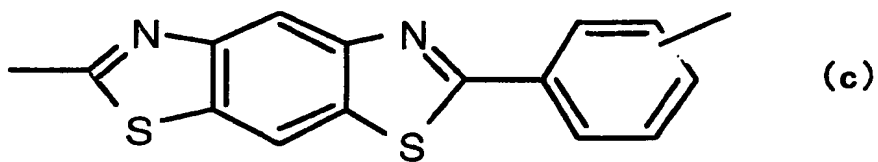
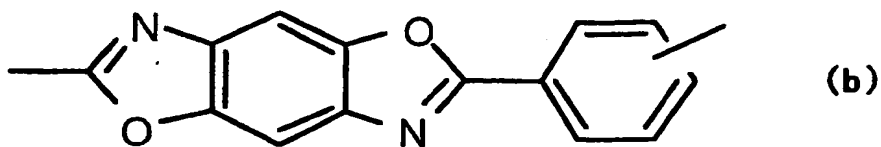
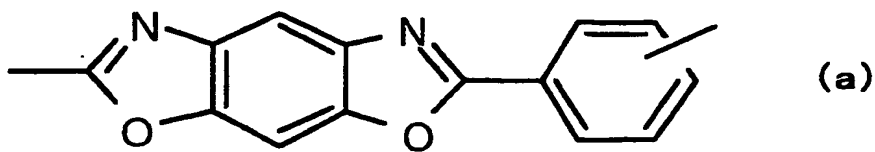
ポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（以下、PBZともいう）とは、ポリベンゾオキサゾール（以下、PBOともいう）ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール（以下、PBTともいう）ホモポリマーおよびPBOとPBTのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマー等をいう。

【0009】

PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式（a）～（f）に記載されているモノマー単位から成る。

【0010】

【化1】



【0011】

ポリベンザゾール繊維は、PBZポリマーを含有するドーブより製造されるが、当該ドーブを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸、特にポリリン酸が好適である

【0012】

ドープ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、より好ましくは少なくとも10重量%、特に好ましくは少なくとも14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

【0013】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書(1985.8.6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988.9.22)、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書(1989.7.11)またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書(1992.2.18)に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または任意の昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

【0014】

このようにして得られるドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0015】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉍酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラ

メントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。鉍酸とは、メタンスルホン酸またはポリリン酸である。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉍酸金属原子濃度が重量で 8000 ppm 以下、更に好ましくは 5000 ppm 以下に洗浄される。繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が 0.9 ~ 1.6 : 1 であることが望ましい。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

【0016】

本発明に係る耐久性に優れたポリベンザゾール繊維からなる織編物の第一の特徴は、ポリベンザゾール繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 70% 以上、好ましくは 75% 以上を達成できる。ここでいう塩基性有機化合物とは、例えば芳香族アミンのように塩基性を示す有機化合物であれば特に限定されることはなく、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸ナトリウム、1-アミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、 β -フェニルエチルアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、重炭酸アミノグアニジン、1,3-ビス(2-ベンゾチアゾリル)グアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ(*o*-トルイル)グアニジン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、キナゾリン-2,4-ジオン、ピペラジン、アニリン、*o*-ヒドロキシアニリン、*o*-フェノキシアニリン、*p*-ヒドロキシアニリン、ピリジン、キノリン、イソシアヌル酸等があげられる。

【0017】

塩基性有機化合物を付与する場合、糸中の水分率が 20% 以下になる履歴を一度も与えることなしに塩基性有機化合物を付与することが好ましい。糸中の水分

率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、塩基性有機化合物を糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法としては、製造工程において紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などで付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に長時間浸漬して付与することが好ましい。

【0018】

本発明に係る耐久性に優れたポリベンザゾール繊維からなる織編物の第二の特徴は、繊維中にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上、好ましくは75%以上を達成できる。他の塩基性有機化合物でも高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下を抑制する効果はあるが、中でもフェニレンジアミンが、その効果が大きい。フェニレンジアミンの付与量は10%以下、好ましくは8%以下、更に好ましくは2～6%であることが好ましい。10%を超えるとフェニレンジアミン付与量の増加によるフィラメント織度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

【0019】

フェニレンジアミンを付与する場合も、上記に述べた塩基性化合物を付与する場合と同様、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、フェニレンジアミンを糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法として、紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式により付与する方法、あるいは、糸

を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に長時間浸漬して付与することが好ましく、さらに好ましくはチーズ染色方式により長時間処理を行い、フェニレンジアミンを糸内部に十分に付与するのが良い。

【0020】

p-フェニレンジアミンとm-フェニレンジアミンの配合比はp-フェニレンジアミン：m-フェニレンジアミン＝4：6～0：10であること、すなわちp-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンの方が多いことが好ましい。

p-フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミンと比較して水中での酸化縮合が格段に進みやすく水中ですぐに縮合度が上がってしまうため、フェニレンジアミン縮合物が繊維内部のボイド中に入りにくくなり、ボイド中をフェニレンジアミン縮合物で十分に満たし安定化させることが困難になり、その結果、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上を達成することが困難となる場合がある。m-フェニレンジアミンの酸化縮合が進みにくい性質を利用して、p-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンを多く配合することでボイド中にフェニレンジアミン縮合物を安定的に付与することが可能となる。ただし、m-フェニレンジアミンのみでは酸化縮合が進みにくく、付与処理に非常に長時間必要となり生産性が悪くなるため、あまり好ましくない。酸化縮合を進めるために高温で処理する方法も挙げられるが、処理時に糸強度の低下を招くことがあるため、あまり好ましくない。

【0021】

繊維内部における塩基性有機化合物の化学的な作用については明確には分かっていない。単純に、塩基性有機化合物のモノマーあるいは縮合体がポリベンザゾール繊維中のミクロボイド間に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がPBZ分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉍酸あるいはその縮合物が水分により解離して放出した水素イオンを塩基性物質が捕捉して

系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、共役長の長い塩基性有機化合物の縮合体が何らかの理由により繊維中で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させることにより強度低下を抑制しているのか、などが推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0022】

このようにして得られたポリベンザゾール繊維は、温度 80℃ 相対湿度 80% 雰囲気下で 700 時間暴露した後の引張強度保持率が 70% 以上、好ましくは 75% 以上といった耐久性に優れたものとなる。さらに、得られたポリベンザゾール繊維からなる織編物を用いることで、耐久性に優れた防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物を得ることが可能となる。

【0023】

本発明の対象となる織編物とは、他の繊維と組み合わせた複合織編物も本発明の範囲である。他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等である。さらに、組み合わせ方法について特に限定されるものではなく、織物においては交織や二重織やリップストップ等、編物については交編や二重編でさらに丸編、横編、経編、ラッセル編等が可能である。また、織編物を構成する繊維束についても、特に限定されるものではなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽切紡績糸、芯鞘構造糸、組紐等を使用することができる。

【0024】

【実施例】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

【0025】

(高温かつ高湿度下における強度低下の評価方法)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態（温度：20±2℃、相対湿度 65±2%

）の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製 Humidic Chamber 1G43M を使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。

【0026】

繊維強度測定：強度保持率は、高温高湿保管後前後の引張強度を測定し、高温高湿保管試験後の引張強度を高温高湿保管試験前の引張強度で除して求めた。繊維引張強度の測定は、JIS-L1096に準じ、また、編物引張強度の測定は、JIS-L1018に準じて、引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）を用いて測定した。

【0027】

（繊維中の残留リン酸濃度、ナトリウム濃度の評価方法）

繊維中の残留リン酸濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置（フィリップスPW1404/DY685）を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で測定した。

【0028】

水分率は、乾燥前重量：W0（g）、乾燥後重量：W1（g）から、下記の計算式に従って算出した。なお、乾燥は200℃1時間の条件で実施した。

$$(\text{式}) \text{ 水分率 } (\%) = (W0 - W1) / W1 \times 100$$

【0029】

（実施例1）

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60

℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5 μ mであり、水分率は50%であった。巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ポビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図1に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4260N/3cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強度保持率は78%であった。

【0030】

(実施例2)

実施例1で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1530N/5cmであった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験(80℃、80RH%)を行った結果、強度保持率は76%であった。

【0031】

(比較例1)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を 5000 ppm 以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例 1 と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、80℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4700 ppm、ナトリウム濃度は 3300 ppm、Na/P モル比は 0.95 であった。得られたポリベンザゾール繊維より、カット長 51 mm のステープルファイバーを製作し、撚り係数 3.5 に設定し、綿番手で 20/1 Ne の紡績糸を製作し、2 本を撚り合わせて 20/2 Ne の双糸を得た。得られた双糸を用い、たて方向に 68 本/インチ、よこ方向に 60 本/インチの打込み本数で 2/1 綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は 4280 N/3 cm であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 (80℃、80 RH%) を行った結果、強度保持率は 59% であった。

【0032】

(比較例 2)

比較例 1 で得られた紡績糸 20/1 Ne を用い、たて方向 68 目/インチ、よこ方向に 29 目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は 1490 N/5 cm であった。続いて得られた織物の高温高湿下保管試験 (80℃、80 RH%) を行った結果、強度保持率は 62% であった。

【0033】

以上の結果から、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維からなる織編物は高温高湿度下に暴露した後の強度保持率が非常に高いことがわかる。

【0034】

【発明の効果】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができる防護材料、防護衣料および産業用資材等の繊維構造物に好適なポリベンザゾール繊維からなる織編物が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 チーズ染色装置例の概要図

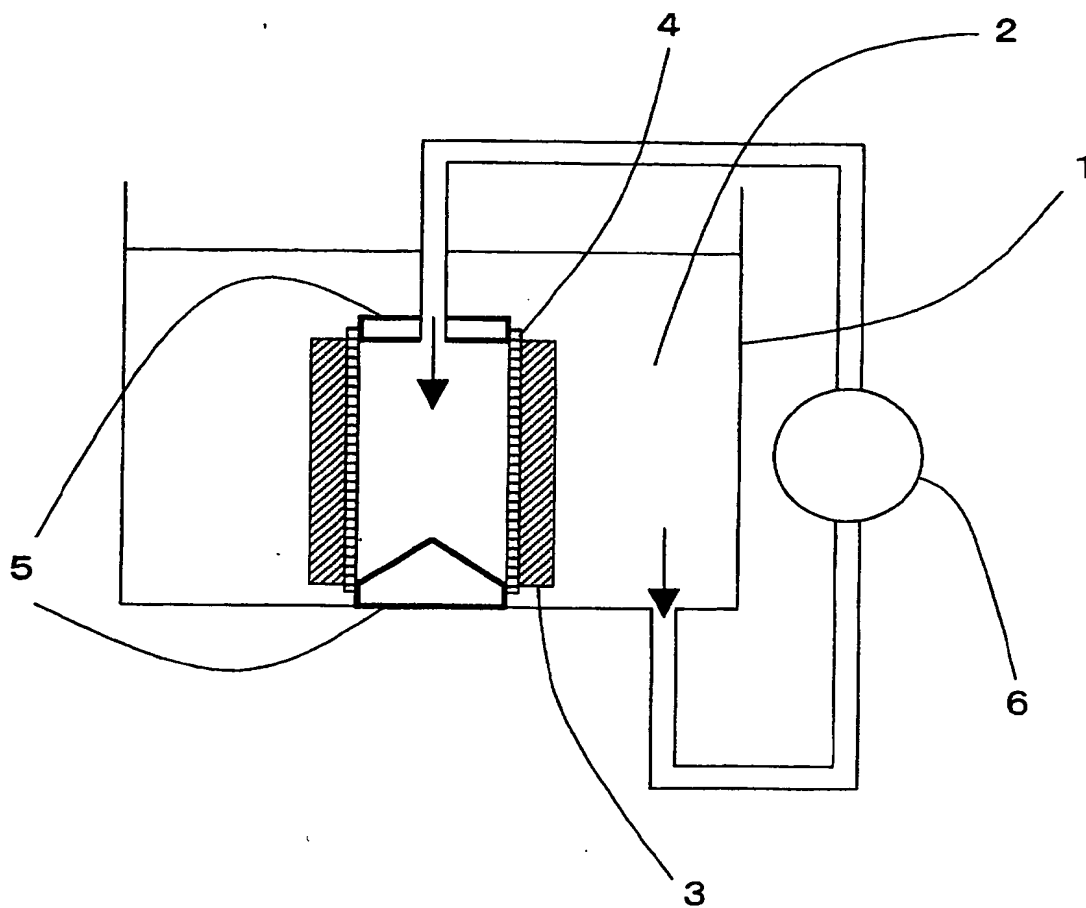
【符号の説明】

1：処理層、2：処理液、3：綾巻きされた未乾燥糸、4：透水性がある多孔質
ボビン、5：ボビンの栓、6：処理液循環ポンプ

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】 高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さい防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物を提供することであり、特に耐久性に優れるポリベンザゾール繊維からなる織編物を提供するものである。

【解決手段】 塩基性有機化合物、なかでも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物を、モノマーあるいはその縮合物の形で糸中に付与したポリベンザゾール繊維を用いると、高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さい防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維構造物、特に耐久性に優れるポリベンザゾール繊維からなる織編物が得られることを見いだした。

【選択図】 図 1。

特願 2002-316297

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 9日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社